

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-213827

(P2001-213827A)

(43) 公開日 平成13年 8 月 7 日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 29/80

C 0 7 C 29/80

4 H 0 0 6

31/22

31/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-20091(P2000-20091)

(22) 出願日 平成12年 1 月 28 日 (2000. 1. 28)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号

(72) 発明者 植岡 秀晃

和歌山市湊 1334 番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 片山 孝信

和歌山市湊 1334 番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

F ターム(参考) 4H006 AA02 AD11 BC50 BC51 BC52

BD43 BD53 BD84 FE11 FC30

(54) 【発明の名称】 グリセリンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ジオール及び水を含有してなる粗グリセリンからグリセリンを製造する方法において、蒸留操作の後に活性炭処理やイオン交換処理等の後処理が不要なまでに色相及び臭気を改善することができ、製造されたグリセリン中に含まれる個々の不純物を大幅に低減することのできるグリセリンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 グリセリン、ジオール及び水を含有してなる粗グリセリンからグリセリンを製造する方法であって、直列に接続してなる 2 以上のフラッシュ塔と最終のフラッシュ塔に接続している精留塔とからなり、各フラッシュ塔のボトムフラクションが次の塔に供給されるように構成されてなる製造装置に粗グリセリンを供給し、かつフラッシュ塔の塔内圧力を 0.13~40kPa、塔内温度を 140℃以下とし、最終のフラッシュ塔のボトムフラクションの水分を 0.1 重量%以下とし、そして精留塔の塔底圧力を 0.13~0.90kPa とする、グリセリンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グリセリン、ジオール及び水を含有してなる粗グリセリンからグリセリンを製造する方法であつて、

直列に接続してなる 2 以上のフラッシュ塔と最終のフラッシュ塔に接続している精留塔とからなり、各フラッシュ塔のボトムフラクションが次の塔に供給されるように構成されてなる製造装置に粗グリセリンを供給し、かつフラッシュ塔の塔内圧力を 0. 1 3 ~ 4 0 k P a、塔内温度を 1 4 0 ℃以下とし、最終のフラッシュ塔のボトムフラクションの水分を 0. 1 重量%以下とし、そして精留塔の塔底圧力を 0. 1 3 ~ 0. 9 0 k P a とする、グリセリンの製造方法。

【請求項 2】 最終のフラッシュ塔の上流側に接続されている、他のフラッシュ塔から得られる留分の凝縮液中の水の含有量が 9 8 重量%以上となるようにフラッシュ蒸留を行う請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 粗グリセリンを供給するフラッシュ塔のフィードに最終のフラッシュ塔の留分の凝縮液を供給する請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 精留塔の塔頂圧力を 0. 1 3 ~ 0. 4 0 k P a とし、塔頂と塔底との間の圧力損失を 0. 1 3 ~ 0. 8 0 k P a とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載の製造方法。

【請求項 5】 精留塔の段数を 4 段以上とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジオール類等の不純物を含む粗グリセリン水溶液よりグリセリンを製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 グリセリンの製法の一つとして、油脂をエステル交換、加水分解又はケン化する工程を経るという製法がある。エステル交換等を経て得られたグリセリン含有溶液には、通常、油分、アルカリ成分、セッケン分、塩、ジオール類等の不純物が存在している。従来の方法では、かかるグリセリン含有溶液を濾過、蒸留、活性炭処理又はイオン交換処理等に付した後で濃縮することにより、又はグリセリン含有溶液の濃縮を行った後、活性炭処理やイオン交換処理等を行うことにより、粗グリセリンを得ている。

【0 0 0 3】 油分等の不純物は、濾過等の処理によりその大部分を除去することが可能であるが、一部の不純物、特にその物性がグリセリンに類似した 1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、3-メトキシ-1, 2-プロパンジオール、2-メトキシ-1, 3-プロパンジオール等のジオール類は、かかる処理によっても十分に除去することができない。また、グリセリン含有溶液の濃縮を行う工程はグリセリンと物性の著しく異なる水を分離する

ことを目的とした工程であるため、従来の濃縮工程では、ジオール類の含有量を各々 0. 1 重量%以下まで低減することは不可能である。

【0 0 0 4】 これらの問題を解決し、より高品質のグリセリンを製造すべく、種々の検討が進められており、例えば、特開昭 55-157525 号公報、特開昭 60-109534 号公報、特開昭 61-140532 号公報、特開平 1-135735 号公報に記載されている。特開昭 55-157525 号公報には、グリセリン含有溶液を濃縮する際に金属化合物を添加することで臭気を抑える方法が記載されている。しかしながら、該方法では濃縮後に添加した金属化合物の除去工程が必要となる。また、高いグリセリン純度も期待できない。

【0 0 0 5】 特開昭 60-109534 号公報には、グリセリン含有溶液から、10~20mbar 減圧下、165 ~ 180 ℃における蒸留操作にてあらかじめ塩を除去した後、精留塔により水分と高沸不純物とを分離し、得られたグリセリンを活性炭処理により精製する方法が記載されている。しかし、該方法では塩除去の際に油分等の不純物存在下において 165 ~ 180 ℃の高温とするため、グリセリンの色相及び臭気が劣化し、結局のところ、最終工程において活性炭処理の必要が生じてしまう。しかも、濃縮後のグリセリンの粘度は高いため、該活性炭処理の実施は非常に困難となる。また、精留処理においても、塔内において非凝縮成分となる水分が原料中に 1 0 重量%まで存在することは、記載されているような真空度 (5 ~ 10mbar) で運転させようとすると真空設備の設計を著しく困難ならしめ、非経済的な設備設計を余儀なくされる。

【0 0 0 6】 特開昭 61-140532 号公報には、ペンタノール添加によりグリセリン含有溶液から塩を除去した後、2 回のフラッシュ蒸留を経て、蒸留塔により精製グリセリンを製造する方法が記載されている。しかしながら、該方法を天然系由来のグリセリン製造に適用した場合、フラッシュ塔における温度条件がそれぞれ 150 ℃、170 ℃であること、また蒸留塔における温度条件が 190 ℃であることというように、非常に高温で処理が施されており、グリセリンの品質劣化は避けられない。また、不純物を除去するための蒸留塔の操作条件が開示されていない。

【0 0 0 7】 特開平 1-135735 号公報には、グリセリン水溶液を 80~95 重量%まで濃縮して得た粗グリセリンに、多価カルボン酸を添加して蒸留する方法が記載され、該方法により色相及び臭気の安定性の優れた精製グリセリンの製造方法が記載されている。しかしながら、該方法では、蒸留条件が 10~20mmHg 減圧下、150 ~ 170 ℃であることから、不純物の留出除去に対して真空度の不足または温度の不足のおそれと考えられる。またカルボン酸の添加量によっては、後工程に活性炭処理の必要が生じる。

【0 0 0 8】 さらに、濃縮の際に発生する水の再利用方法や排水としての処理方法の検討や、グリセリンの収率

向上も、製造工程全体のコストの低減の観点から重要な課題である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、ジオール及び水を含有してなる粗グリセリンからグリセリンを製造する方法において、蒸留操作の後に活性炭処理やイオン交換処理等の後処理が不要なまでに色相及び臭気を改善することができ、かつ、製造されたグリセリン中に含まれる個々の不純物を大幅に低減することのできるグリセリンの製造方法を提供することである。

【0010】本発明の別の目的は、グリセリンの製造方法において回収される水を再利用又は排水として処理する場合に、回収された水が、さらなる精製工程が不要なまでに高純度化されている、グリセリンの製造方法を提供することである。

【0011】さらに本発明の別の目的は、グリセリンの製造方法におけるグリセリンロス量が低減された、グリセリンの製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、グリセリン、ジオール及び水を含有してなる粗グリセリンからグリセリンを製造する方法であって、直列に接続してなる2以上のフラッシュ塔と最終のフラッシュ塔に接続している精留塔とからなり、各フラッシュ塔のボトムフラクションが次の塔に供給されるように構成されてなる製造装置に粗グリセリンを供給し、かつフラッシュ塔の塔内圧力を0.13~40kPa、塔内温度を140℃以下とし、最終のフラッシュ塔のボトムフラクションの水分を0.1重量%以下とし、そして精留塔の塔底圧力を0.13~0.90kPaとする、グリセリンの製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる粗グリセリンは、グリセリン、ジオール及び水を含有してなるものである。かかる粗グリセリンは、例えば、油脂のエステル交換、加水分解又はケン化によって得られる、種々の副生物を含有するグリセリン水溶液から、油分、アルカリ成分、セッケン分及び塩分を除去することにより、得ることができる。上記の油分等の除去方法については公知の方法でよく、例えば酸分解、蒸留、濾過、活性炭処理又はイオン交換処理の中から適宜方法を選択、組み合わせればよい。

【0014】粗グリセリンは、グリセリン、水の他に、上記の油分等の除去方法ではその多くを除去することができない不純物を含む。かかる不純物としては、構造及び物性がグリセリンと類似している成分、具体的には、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、3-メトキシ-1,2-プロパンジオール、2-メトキシ-1,3-プロパンジオール等のジオール等が挙げられる。なお、粗グリ

セリン中のグリセリン、水、ジオールの含有量は特に限定されない。

【0015】本発明においては、精留塔にて精留を実施する前に、図1のフロー図に示されるように、まず2以上のフラッシュ塔に原料となる粗グリセリンを供給する。各フラッシュ塔は、フラッシュ塔のボトムフラクションが次のフラッシュ塔に供給されるように、直列に接続されている。

【0016】フラッシュ蒸留の目的は、粗グリセリン等の蒸留対象物の水分を除去することにある。フラッシュ塔から留出する水分はコンデンサーにて凝縮、回収され、ボトムフラクションのグリセリンはさらに続くフラッシュ塔に供給される。これらフラッシュ蒸留による水分除去操作は、フラッシュ塔のボトムフラクションより得られるグリセリン中の水分量が0.1重量%以下になるまで繰り返される。

【0017】フラッシュ塔のボトムフラクションの水分を0.1重量%以下、好ましくは0.08重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下とすることにより、製造装置全体の小型化を可能ならしめることができる。これは、精留塔内が高真空であり、精留工程で凝縮回収不可能となる水分量を低減することにより、精留塔及びそれに付随する真空装置の負荷を軽減できるからである。精留塔に供給されるグリセリンの水分量がこの範囲を超えても精留操作自体は可能であるが、上記理由により設備の大型化が避けられず現実的でない。ボトムフラクションの水分は、例えば工業用グリセリンの品質分析方法(JIS K3351)に定められた水分測定方法(JIS K0068)に従って定量する。

【0018】最終のフラッシュ塔の上流側に接続されている、他のフラッシュ塔(図1の1、2)の操作条件は、フラッシュ塔から得られる留分の凝縮液中の水の含有量が好ましくは98重量%以上、より好ましくは99重量%以上となるような条件とする。このような条件とすることにより、留分の凝縮液を回収、再利用する際に、さらなる精製工程が不要となること、留分の凝縮液を廃棄する際においても、さらなる処理工程が不要となること、さらにはグリセリンの収率を改善できることから好ましい。ここで、留分の凝縮液中の水の含有量は、濃縮液中のグリセリン量、不純物(ジオール類)量をGC(ガスクロマトグラフィー)により定量し、全体より差し引いて求めた値である。

【0019】これら条件を満足させるためには、フラッシュ塔の操作条件は、例えば塔内圧力については0.13~40kPaの範囲において適宜選択できる。蒸発水の凝縮と真空設備の設計の観点から0.13kPa以上が好ましく、水の分離を十分に行う観点から40kPa以下が好ましい。

【0020】直列に接続してなる2以上のフラッシュ塔で効率よく水分を除去するためには、第1塔より順に塔

内圧力を低くすることが好ましい。具体的には、最終のフラッシュ塔以外のフラッシュ塔の塔内圧力を2.7~4.0kPaとすることがより好ましく、6.5~27kPaとすることが特に好ましい。これは、フラッシュ塔から留出する水分を容易に凝縮・回収させるためである。さらに好ましくは、最終のフラッシュ塔の塔内圧力を0.13~1.3kPaとすることがより好ましく、0.26~0.70kPaとすることが特に好ましい。

【0021】フラッシュ塔の塔内温度については、塔内圧力により決定されるが、得られるグリセリンの匂い・色相の劣化を抑える観点から140℃以下とすることが好ましく、70~140℃とすることがより好ましく、90~130℃とすることが特に好ましい。

【0022】本発明で使用するのことができるフラッシュ塔としては、特に限定されないが、蒸発缶内部に加熱装置を有する水平多管型、バスケット型、あるいは蒸発缶外部に加熱装置を有する強制循環型、上昇薄膜型、流下液膜型等の蒸発装置が挙げられる。これらの中では、グリセリンの熱履歴を小さくする観点から、上昇薄膜型、流下液膜型の蒸発装置が好ましい。

【0023】また、最終のフラッシュ塔、即ち、精留塔の直前のフラッシュ塔(図1の3)の留分凝縮液については、図1に示すように、粗グリセリンを供給するフラッシュ塔のフィードに供給することが好ましい。これは、凝縮液に含まれるグリセリンを収率改善のために回収利用するためである。グリセリンの回収利用という観点では、凝縮液の供給先は精留塔フィードでもよいが、凝縮液には水分も含まれるため、このような操作は精留塔フィードの水分量を増加させるため好ましくない。

【0024】図1に示すように、直列に接続された2以上のフラッシュ塔を経て得られた、水分が0.1重量%以下となったフラッシュ塔のボトムフラクションを、次いで、精留塔(図1の4)に供給する。精留塔とフラッシュ塔とは、最終のフラッシュ塔のボトムフラクションが精留塔に供給されるように接続されている。精留塔での処理条件は、高純度の精製グリセリン、例えば、グリセリン中の総不純物量が好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、かつ個々の不純物量が0.1重量%以下、好ましくは0.08重量%となる条件が好ましい。

【0025】精留塔の操作条件は、塔底圧力を0.13~0.90kPaとし、0.26~0.73kPaが好ましく、0.26~0.53kPaがより好ましい。かかる操作条件はグリセリンの熱履歴を軽減する目的から決定される。即ち、グリセリンの匂い・色相の劣化を防ぐ観点から、塔底温度は160℃以下が好ましく、したがってグリセリンの蒸気圧物性より塔底圧力は0.90kPa以下が好ましい。また、真空設備の設計条件および塔の圧力損失と塔径を考慮した場合、塔底圧力は0.13kPa以上が好ましい。

【0026】さらに好ましくは、塔頂圧力を0.13~0.40kPaとし、塔頂と塔底との間の圧力損失を0.13~0.80kPaとする。塔頂圧力については、塔底部との間に圧力損失が存在することからより低いほうが好ましいが、設備面の点から0.13kPa以上が好ましい。また、圧力損失を考慮して、塔底部温度を上昇させない観点から0.40kPa以下が好ましい。さらに、塔内圧力損失についても、設備の大型化を抑制する観点から0.13kPa以上が好ましい。また、塔底部温度を上昇させない観点から0.80kPa以下が好ましい。なお、塔頂圧力については0.13~0.33kPaが好ましく、0.13~0.27kPaがより好ましい。また、上記圧力損失については0.13~0.53kPaが好ましく、0.20~0.40kPaがより好ましい。

【0027】また、精留塔の段数については、リボイラー、コンデンサーを除き4段以上とすることが好ましく、6~10段がより好ましく、6~8段が特に好ましい。段数があまりに小さい場合、目的とするグリセリン純度を満足させるために還流比を大きく設定する必要が生じ、その結果、経済性で劣るだけでなく、グリセリンの熱履歴を増大させて匂い・色相という品質面でも不利になる。よって、精留塔の段数は4段以上が好ましい。また、装置の製造費の観点から、その段数は10段以下が好ましい。ここで、精留塔の段数とは、理論段数を塔効率で割った値であり、理論段数とは、その段を去る蒸気と液の組成が互いに平衡であるような段をいう。

【0028】本発明で使用するのことができる精留塔としては、塔内部に泡鐘トレイ、多孔板トレイ、あるいはバルブトレイの様な段を有する棚段型のもの、また、ラシヒリング等の不規則充填物を充填した充填塔型のもの、あるいはスルザーパッキング等の規則充填物を充填した充填塔型のものが考えられる。中でも圧力損失や熱履歴の観点から、規則充填物の充填塔が好ましい。

【0029】精留塔のフィード位置については特に限定されないが、塔内の構造を簡略化する観点より、塔頂部フィードとすることが好ましい。精留塔の塔頂部コンデンサーは、塔頂真空度が高いことにより部分凝縮器であることが好ましく、コンデンサーにて凝縮されない蒸気のみを留分として排出し、凝縮液は全て還流として塔内に戻す形態とすることが好ましい。さらに、コンデンサーは塔内設置型とし、可能なかぎり圧力損失を低減することが好ましい。さらに好ましくは、コンデンサーでの冷却温度を80~130℃とし、凝縮液を過冷却されることなく還流に供する。

【0030】塔頂部コンデンサーで凝縮されない蒸気は、後に続くアフターコンデンサーにて凝縮される。凝縮液には、水分以外の不純物、特にジオール等が濃縮される。グリセリン収率を改善するためには、凝縮液中のグリセリン含有量を第1フラッシュ塔へのフィードグリ

セリン量の好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下になるよう、精留塔塔頂温度や留出量を求めれば良い。

【0031】

【実施例】実施例1

天然油脂のエステル交換反応を経て得られたグリセリン含有溶液を、公知の酸分解、濾過、水の添加、油分離、活性炭処理及びイオン交換処理に付して粗グリセリンを得た。組成を表1に示す。組成の測定は、グリセリン及びジオール類をGCにより定量し、水分量についてはカールフィッシャー滴定法(JIS K0068)によって実施した。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例4	実施例7
グリセリン	51.4	80.8	49.3
水	47.3	16.8	49.3
3M-PD	1.0	1.9	0
2M-PD	0.3	0.5	0
1, 2-PD	0	0	1.0
1, 3-PD	0	0	0.4

【0033】表1中、3M-PDは3-メトキシ-1, 2-

プロパンジオールを、2M-PDは2-メトキシ-1, 3-プロパンジオールを、1,2-PDは1, 2-プロパンジオールを、そして1,3-PDは1, 3-プロパンジオールをそれぞれ示す。

【0034】粗グリセリンを、直列に接続された3基のフラッシュ塔とそれに続く精留塔とからなる製造装置に供給して、グリセリンの製造を行った。ここで、各塔のボトムフラクションが次の塔に供給されるように、各塔間を接続した。各塔の操作条件及び得られたグリセリンの品質を、表2、表3に示す。

【0035】得られたグリセリン中のジオールの定量はGC(スペルコ社製、OVI-G43カラム)によって実施した。得られたグリセリンの色相(APHA)はJISK3351に規定される色相測定方法によって求めた。還流比は塔頂部コンデンサーで凝縮し、塔内に戻る液量(還流流量)を塔頂部より留出する蒸気量で除した値を示す。また、グロスとは本グリセリン製造装置におけるグリセリンの損失割合を意味し、精留塔より留出する蒸気中に含まれるグリセリン流量を粗グリセリン中に含まれるグリセリン流量で除して求めた。

【0036】また、第1フラッシュ塔および第2フラッシュ塔は、上昇薄膜型であった。最終フラッシュ塔は、流下液膜型であった。精留塔は、規則充填物を用いた充填塔であった。

【0037】

【表2】

		第1フラッシュ塔		第2フラッシュ塔		最終フラッシュ塔		精留塔			
		圧力 [kPa]	温度 [°C]	圧力 [kPa]	温度 [°C]	圧力 [kPa]	温度 [°C]	段数	塔頂圧力 [kPa]	塔底圧力 [kPa]	塔底温度 [°C]
実 施 例	1	26	90	11.7	90	0.52	120	6	0.13	0.33	139.6
	2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4	↑	↑	139.6
	3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	2	↑	↑	139.5
	4	11.7	90	0.52	130	—	—	4	0.13	0.33	139.5
	5	↑	↑	↑	↑	—	—	4	↑	0.52	148.5
	6	↑	↑	↑	↑	—	—	6	0.39	0.78	156.6
	7	26	90	18.9	90	0.65	120	4	0.13	0.33	139.5

【0038】実施例2、3

精留塔の段数以外は実施例1と同様の方法にてグリセリンの製造を行った。

【0039】実施例4

天然油脂のエステル交換反応を経て得られた、グリセリンを含有する溶液を、酸分解、濾過、油分離、活性炭処理及びイオン交換処理に付して粗グリセリンを得た。組成を表1に示す。粗グリセリンを、直列に接続された2基のフラッシュ塔とそれに続く精留塔とからなる製造装

置に供給して、グリセリンの製造を行った。ここで、各塔のボトムフラクションが次の塔に供給されるように、各塔間を接続した。各塔の操作条件及び得られたグリセリンの品質を、表2、表3に示す。

【0040】実施例5、6

精留塔の塔内圧力又は段数以外は実施例3と同様の方法にてグリセリンの製造を行った。

【0041】実施例7

天然油脂の加水分解反応を経て得られた、グリセリンを

含有する溶液を、油分離、活性炭処理及びイオン交換処理に付して粗グリセリンを得た。組成を表 1 に示す。粗グリセリンを、直列に接続された 3 基のフラッシュ塔とそれに続く精留塔とからなる製造装置に供給して、グリセリンの製造を行った。ここで、各塔のボトムフラクシ

ョンが次の塔に供給されるように、各塔間を接続した。各塔の操作条件及び得られたグリセリンの品質を、表 2、表 3 に示す。

【0042】

【表 3】

		第 1 フラッシュ塔		第 2 フラッシュ塔		最終フラッシュ塔	精留塔					回収率 [%]
		留分水分 [wt%]	残水分 [wt%]	留分水分 [wt%]	残水分 [wt%]	残水分 [wt%]	3M-PD * [wt%]	2M-PD * [wt%]	匂い	色相 APHA	還流比	
実施例	1	99.7	10.7	99.1	3.9	0.04	0.06	0.08	なし	5>	6.0	0.25
	2	↑	↑	↑	↑	↑	0.08	0.07	なし	5>	8.1	0.26
	3	↑	↑	↑	↑	↑	0.09	0.07	なし	5>	20.0	0.27
	4	99.1	3.9	—	—	0.02	0.09	0.08	なし	5>	9.4	0.38
	5	↑	↑	—	—	↑	0.09	0.08	なし	5>	9.4	0.38
	6	↑	↑	—	—	↑	0.08	0.08	なし	5>	6.9	0.37
	7	99.4	10.7	99.1	6.9	0.05	0	0.07	なし	5>	5.9	0.08

*) 実施例 7 では 3M-PD、2M-PD のかわりに、それぞれ 1.2-PD、1.3-PD

【0043】上記のように、本発明の製造方法により、不純物含有量が少なく、かつ臭気・色相に優れたグリセリンを得ることができる。これらはいずれもさらなる製造工程が不要なまでに純度が高いものである。

【0044】比較例 1

フラッシュ蒸留の操作条件以外は実施例 1 と同様の方法にてグリセリンの製造を行った。各塔の操作条件及び得られたグリセリンの品質を表 4 に示す。フラッシュ塔内温度がより高い場合、それ以外の操作条件を本発明の範囲内としても、得られたグリセリンの品質は悪く、匂い

が劣化していた。

【0045】比較例 2

精留塔の塔内圧力以外は実施例 4 と同様の方法にてグリセリンの製造を行った。各塔の操作条件及び得られたグリセリンの品質を表 4 に示す。精留塔の塔底圧力が 0.90 kPa を超え、塔内温度が 160℃ 以上となることにより、得られたグリセリンの匂い・色相はともに劣化していた。

【0046】

【表 4】

		第 1 フラッシュ塔		第 2 フラッシュ塔		最終フラッシュ塔		精留塔				回収率 [%]
		圧力 [kPa]	温度 [℃]	圧力 [kPa]	温度 [℃]	圧力 [kPa]	温度 [℃]	段数	塔頂圧力 [kPa]	塔底圧力 [kPa]	塔底温度 [℃]	
比較例	1	26	90	11.7	90	1.04	145	6	0.13	0.52	148.5	
	2	11.7	90	—	—	0.52	130	4	0.65	1.43	170.3	

		第 1 フラッシュ塔		第 2 フラッシュ塔		最終フラッシュ塔	精留塔					回収率 [%]
		留分水分 [wt%]	残水分 [wt%]	留分水分 [wt%]	残水分 [wt%]	残水分 [wt%]	3M-PD [wt%]	2M-PD [wt%]	匂い	色相 APHA	還流比	
比較例	1	99.7	10.7	99.1	3.9	0.03	0.05	0.07	僅かこげ臭	5	12.0	0.34
	2	99.1	3.9	—	—	0.02	0.09	0.07	こげ臭	15	11.2	0.27

【0047】

【発明の効果】本発明の製造方法により、含有不純物量が著しく低減され、かつ色相・匂いに優れた精製グリセリンを得ることが可能となる。かつ、工程から排出される水分についても、さらなる精製工程が不要なまでに純度が優れ、回収・再利用あるいは廃棄が容易となる。さらにはグリセリン収率を改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の製造方法の概略のフロー図である。

【符号の説明】

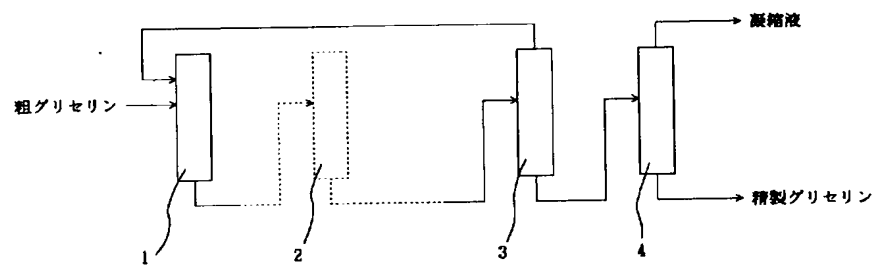
1 粗グリセリンを供給するフラッシュ塔 (第 1 フラッシュ塔)

50 2 フラッシュ塔

3 最終フラッシュ塔

4 精留塔

【図 1】





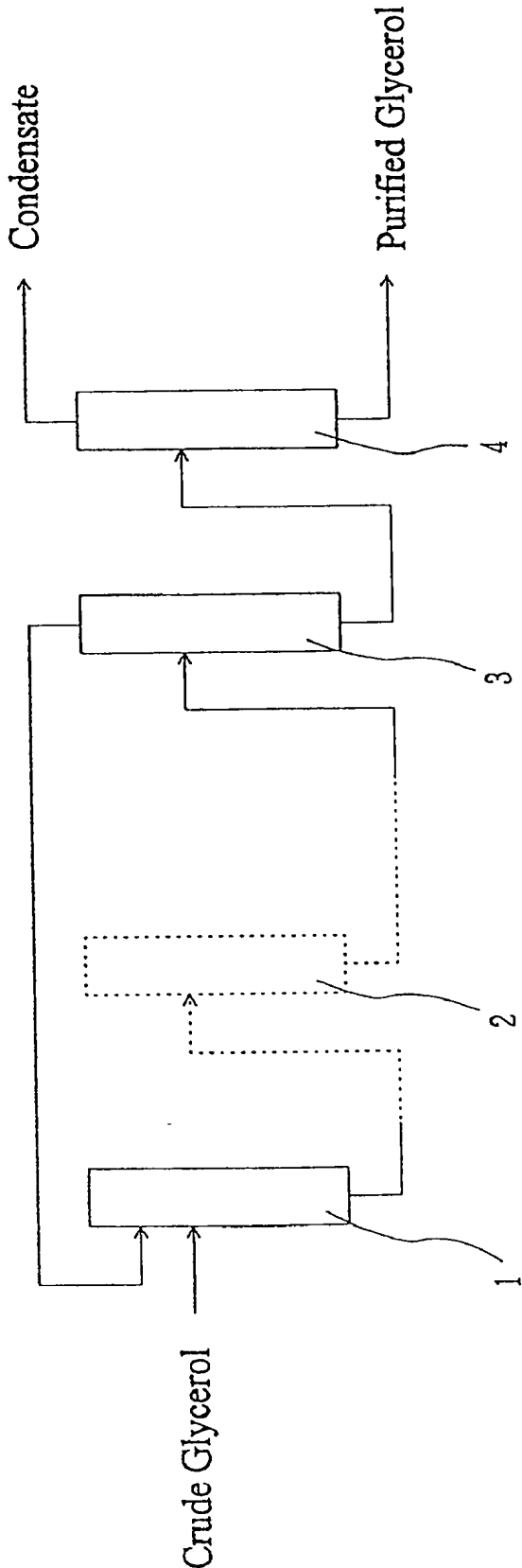
US 20010014763A1

5'

(19) **United States****Citation**(12) **Patent Application Publication**
Ueoka et al.(10) **Pub. No.: US 2001/0014763 A1**(43) **Pub. Date: Aug. 16, 2001**(54) **PROCESS FOR PREPARING GLYCEROL****Publication Classification**(76) **Inventors:** **Hideaki Ueoka**, Wakayama-shi (JP);
Takanobu Katayama, Wakayama-shi
(JP)(51) **Int. Cl.⁷** **C07C 29/74; B01D 3/10**(52) **U.S. Cl.** **568/869; 203/91****Correspondence Address:****OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER &**
NEUSTADT, P.C.
FOURTH FLOOR
1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY
ARLINGTON, VA 22202 (US)(57) **ABSTRACT**(21) **Appl. No.:** **09/770,288**(22) **Filed:** **Jan. 29, 2001**(30) **Foreign Application Priority Data****Jan. 28, 2000 (JP) 2000-20091**

A process for preparing a glycerol from a crude glycerol comprising a glycerol, a diol and water, comprising feeding the crude glycerol to a preparation apparatus comprising two or more, serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final flash tower, wherein a bottom fraction of each flash tower is fed to a subsequent flash tower; and adjusting an internal pressure of each flash tower to from 0.13 to 40 kPa, an internal temperature of each flash tower to 140° C. or less, a water content of the bottom fraction of the final flash tower to 0.1% by weight or less, and a pressure at bottom of the distillation tower to from 0.13 to 0.90 kPa.

FIG. 1



PROCESS FOR PREPARING GLYCEROL

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] 1. Field of the Invention

[0002] The present invention relates to a process for preparing a glycerol from an aqueous crude glycerol solution containing impurities such as diols.

[0003] 2. Discussion of the Related Art

[0004] One process for preparing a glycerol includes a process that goes through a step of transesterification, hydrolysis or saponification of an oil or fat. In a glycerol-containing solution obtained through esterification or others, there usually exist impurities such as an oily component, an alkali component, a soap component, a salt or diols. In the conventional process, a crude glycerol is obtained by either concentrating the glycerol-containing solution after subjecting the solution to filtration, distillation, treatment with active charcoal, ion-exchange treatment or the like; or concentrating the glycerol-containing solution, and thereafter subjecting the concentrate to treatment with active charcoal, ion-exchange treatment or the like.

[0005] A greater part of impurities such as an oily component can be removed by treatments such as filtration. However, a part of impurities, particularly diols of which physical properties are similar to those of the glycerol, such as 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 3-methoxy-1,2-propanediol, or 2-methoxy-1,3-propanediol, cannot be sufficiently removed by these treatments. In addition, the step of concentrating the glycerol-containing solution is purposed for separating water of which physical properties are significantly different from those of the glycerol. Therefore, it would be impossible to reduce the content of the diol respectively to 0.1% by weight or lower in the conventional concentrating step.

[0006] In order to solve these problems and to prepare a glycerol having high quality, various studies have been made as disclosed, for instance, in Japanese Patent Laid-Open Nos. Sho 55-157525, Sho 60-109534, Sho 61-140532 and Hei 1-135735.

[0007] Japanese Patent Laid-Open No. Sho 55-157525 discloses a process for suppressing an odor by adding a metal compound when a glycerol-containing solution is concentrated. In this process, however, a step is required for removing the added metal compound after the concentration. In addition, a high purity for the glycerol cannot be expected.

[0008] Japanese Patent Laid-Open No. Sho 60-109534 discloses a process comprising subjecting a glycerol-containing solution to distillation procedures under reduced pressure of 10 to 20 mbar and at a temperature of from 165° to 180° C. to previously remove the salt, thereafter isolating water with higher boiling impurities by a distillation tower, and purifying the obtained glycerol by a treatment with active charcoal. In this process, however, the process is carried out at a temperature as high as from 165° to 180° C. for removal of salts in the presence of impurities such as an oily component and others. Therefore, color and odor of a glycerol are deteriorated, and consequently, the treatment with active charcoal is undesirably required in the final step. Moreover, since the glycerol after concentration has a high

viscosity, it would be extremely difficult to carry out the treatment with active charcoal. Furthermore, also in the rectification treatment, the fact that water is contained in the raw material as a non-condensing component in the tower in an amount of up to 10% by weight renders marked difficulty in the design for vacuum equipment for operating under the indicated degree of vacuum (5 to 10 mbar), whereby an uneconomical equipment design has to be made.

[0009] Japanese Patent Laid-Open No. Sho 61-140532 discloses a process comprising adding pentanol to a glycerol-containing solution to remove salts, and thereafter subjecting the glycerol-containing solution to flash distillation twice using a distillation tower, to give a purified glycerol. When the process is applied to the preparation of a glycerol derived from natural source, however, treatments are carried out at very high temperatures such that the temperature in each flash tower is 150° and 170° C., respectively, and that the temperature in the distillation tower is 190° C., so that the deterioration in quality of the glycerol would be unavoidable. In addition, this publication does not disclose operating conditions in the distillation tower for removal of impurities.

[0010] Japanese Patent Laid-Open No. Hei 1-135735 discloses a process comprising adding a polycarboxylic acid to a crude glycerol, obtained by concentrating an aqueous glycerol solution to a concentration of 80 to 95% by weight, and distilling the mixed solution. According to this process, a purified glycerol having excellent stabilities in color and odor is prepared. In the process, however, since conditions for the distillation in the process are reduced pressure of from 10 to 20 mmHg and a temperature of from 150° to 170° C., there is a possibility of insufficient degree of vacuum or insufficient temperature for the removal of impurities by distillation. In addition, a treatment with active charcoal may be necessitated in a subsequent step, depending upon the amount of the polycarboxylic acid.

[0011] Furthermore, there arise important problems that a method of reuse of water generated in the course of concentration and a treatment method of water as wastewater needs to be studied, and that the yield of a glycerol needs to be improved, from the viewpoint of reduction in costs in the overall process for preparation.

[0012] An object of the present invention is to provide a process for preparing a glycerol from a crude glycerol comprising a diol and water, wherein the color and odor can be improved to an extent that post-treatments such as treatment with active charcoal or ion-exchange treatment is unnecessary after the distillation procedure, and individual impurities which are contained in the prepared glycerol can be remarkably reduced.

[0013] Another object of the present invention is to provide a process for preparing a glycerol wherein the recovered water is highly purified to an extent that an additional purification process is unnecessary, in a case where the recovered water is reused or treated as a wastewater in the process for preparing a glycerol.

[0014] A still another object of the present invention is to provide a process for preparing a glycerol wherein the glycerol-loss amount in the process for preparing a glycerol is reduced.

[0015] These and other objects of the present invention will be apparent from the following description.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0016] According to the present invention, there is provided a process for preparing a glycerol from a crude glycerol comprising a glycerol, a diol and water, comprising the steps of:

[0017] feeding the crude glycerol to a preparation apparatus comprising two or more, serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final flash tower, wherein a bottom fraction of each flash tower is fed to a subsequent flash tower; and

[0018] adjusting an internal pressure of each flash tower to from 0.13 to 40 kPa, an internal temperature of each flash tower to 140° C. or less, a water content of the bottom fraction of the final flash tower to 0.1% by weight or less, and a pressure at bottom of the distillation tower to from 0.13 to 0.90 kPa.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0019] FIG. 1 is a schematic flow chart showing the process of the present invention, wherein 1 is a flash tower to which a crude glycerol is supplied (first flash tower), 2 a flash tower, 3 a final flash tower, and 4 a distillation tower.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0020] The crude glycerol used in the present invention comprises a glycerol, a diol and water. The crude glycerol can be obtained by, for instance, removing an oily component, an alkali component, a soap component and a salt component from an aqueous glycerol solution containing various by-products. The same can be obtained by transesterification, hydrolysis or saponification of a fat or oil. The removal of the oily component and others may be attained by known methods, and an appropriate method may be selected from treatments including, for instance, acid treatment, distillation, filtration, treatment with active charcoal or ion-exchange treatment and used in combination.

[0021] The crude glycerol contains, in addition to the glycerol and water, impurities, a great part of which cannot be removed by the above-mentioned method for removing an oily component and others. The impurities include components having structure and physical properties similar to those of the glycerol, specifically diols such as 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 3-methoxy-1,2-propanediol, 2-methoxy-1,3-propanediol and the like.

[0022] The contents of the glycerol, water and diols in the crude glycerol are not particularly limited.

[0023] In the present invention, before rectification is carried out in a distillation tower, a crude glycerol is firstly fed to two or more flash towers as the raw material, as shown in the flow chart shown in FIG. 1. Each of flash towers is connected in series such that a bottom fraction in one flash tower is fed to another flash tower.

[0024] The purpose of the flash distillation is to remove water in a material to be distilled such as the crude glycerol. Water distilled away from the flash tower is condensed in a condenser and recovered, and a glycerol in the bottom fraction is fed to a next flash tower. The procedure for removing water by flash distillation is repeated until the

water content in the glycerol obtained from a bottom fraction in the flash tower attains to 0.1% by weight or less.

[0025] By adjusting the water content in the bottom fraction in the flash tower to 0.1% by weight or less, preferably 0.08% by weight or less, more preferably 0.05% by weight or less, an entire preparation apparatus can be miniaturized. This is because the inside of the distillation tower is high vacuum, so that the amount of uncondensed and unrecoverable water in the distillation step is reduced, whereby the load for a distillation tower and an annexed vacuum apparatus can be reduced. While the distillation procedure itself can be carried out even if the water content in a glycerol to be fed to the distillation tower exceeds the upper limit of this range, such a method is not practical because scaling up of equipment is unavoidable for the reasons given above. The water content in the bottom fraction is quantified by, for instance, a method for determining water (JIS K0068) defined in the method for analyzing quality of an industrial glycerol (JIS K3351).

[0026] Conditions for operating other flash towers (1 and 2 shown in FIG. 1) connected upstream of the final flash tower are determined under conditions such that the water content in the condensate of distillate obtained from the flash tower is preferably 98% by weight or more, more preferably 99% by weight or more. It is preferable to employ the above conditions, because a further purification step becomes unnecessary for the recovery and reuse of the condensate of the distillate, a further treatment step becomes also unnecessary for discarding the condensate of the distillate, and in addition, the yield of a glycerol can be improved. The content of water in the condensate of the distillate refers to a value obtained by subtracting, from the total, the amount of the glycerol and that of impurities (diols) in the condensate as quantified by GC (gas chromatography).

[0027] In order to satisfy these conditions, conditions for operating the flash tower can be appropriately selected, for instance, a pressure in the tower within a range of from 0.13 to 40 kPa. The pressure is preferably 0.13 kPa or more, from the viewpoints of condensation of evaporated water and design of vacuum apparatus, and the pressure is preferably 40 kPa or less, from the viewpoint of sufficient separation of water.

[0028] In order to efficiently remove water in two or more flash towers connected in series, it is preferable to reduce the pressure in towers in the order of increasing numbers starting from the first tower. Specifically, it is more preferable that the pressure in the flash towers other than the final flash tower is from 2.7 to 40 kPa, especially preferably from 6.5 to 27 kPa. This is because water distilled away from the flash towers can be easily condensed and recovered. Moreover, it is more preferable that the pressure in the final flash tower is from 0.13 to 1.3 kPa, especially preferably from 0.26 to 0.70 kPa.

[0029] The temperature in the flash towers is determined depending upon the pressure in the tower. It is preferable that the temperature is 140° C. or less, more preferably from 70° to 140° C., and most preferably from 90° to 130° C., from the viewpoint of suppressing deterioration in odor and color of the obtained glycerol.

[0030] The flash tower which can be used in the present invention is not particularly limited. The flash tower

includes evaporators of horizontal multi-tube type or basket type having a heater in the inside of a evaporator, and forced circulation type, climbing thin-film type or falling liquid film type having a heating device in the outside of the evaporator. Among them, the evaporators of climbing thin-film type and falling liquid film type are preferred, from the viewpoint of minimizing heat history of the glycerol.

[0031] In addition, it is preferred that the condensate of the distillate is fed to a feed of a flash tower for feeding the crude glycerol as shown in FIG. 1 from the final flash tower, i.e., a flash tower immediately before the distillation tower (see 3 in FIG. 1). This is because the glycerol contained in the condensate is recovered and reused for improving the overall yield. While the condensate may be fed to a feed of a distillation tower, from the viewpoint of recovery and reuse of the glycerol, this procedure is not preferred because of increase in the amount of water in the feed of a distillation tower owing to water contained in the condensate.

[0032] As shown in FIG. 1, the bottom fraction of the flash tower of which water content attains to 0.1% by weight or less, obtained through two or more flash towers connected in series, is then fed to a distillation tower (4 in FIG. 1). The distillation tower and the flash tower are connected such that the bottom fraction of the final flash tower is fed to the distillation tower. Preferred conditions for operating the distillation tower are those in which a purified glycerol having high purity is obtained, for instance, a glycerol having the total amount of impurities of preferably 1% by weight or less, more preferably 0.5% by weight or less, and an amount of individual impurities of preferably 0.1% by weight or less, more preferably 0.08% by weight or less, is attained.

[0033] More preferable conditions for operating the distillation tower are a pressure at bottom of the tower of from 0.13 to 0.90 kPa, preferably from 0.26 to 0.73 kPa, and more preferably from 0.26 to 0.53 kPa. These conditions for operation are determined according to the purpose of decreasing the heat history of the glycerol. In other words, from the viewpoint of preventing deterioration of odor and color of the glycerol, a temperature at bottom of the tower is preferably 160° C. or less, and therefore, the pressure at bottom of the tower is preferably 0.90 kPa or less from the viewpoint of the vapor pressure property of the glycerol. In addition, when the design conditions of the vacuum apparatus as well as pressure drop and diameter of the tower are considered, the pressure at bottom of the tower is preferably 0.13 kPa or more.

[0034] More preferably, the pressure at top of the tower is from 0.13 to 0.40 kPa and pressure drop between the top and the bottom of the tower is from 0.13 to 0.80 kPa. The pressure at top of the tower is preferably as low as possible because of the existing pressure drop towards the bottom of the tower, and the pressure is preferably 0.13 kPa or more, from the viewpoint of avoidance of scaling up of equipment. In addition, in order to avoid elevation of the temperature at bottom of the tower, the pressure is preferably 0.40 kPa or less, from the viewpoint of pressure drop. Moreover, the pressure drop in the tower is preferably 0.13 kPa or more from the viewpoint of avoidance of scaling up of equipments. Furthermore, the pressure drop in the tower is preferably 0.80 kPa or less, from the viewpoint of avoidance of elevation of the temperature at bottom of the tower. The

pressure at top of the tower is preferably from 0.13 to 0.33 kPa and more preferably from 0.13 to 0.27 kPa. The above-mentioned pressure drop is preferably from 0.13 to 0.53 kPa and more preferably from 0.20 to 0.40 kPa.

[0035] In addition, the number of stages in the distillation tower is preferably 4 or more, more preferably 6 to 10 and most preferably 6 to 8, excluding a reboiler and a condenser. When the number of stages is too small, a larger reflux ratio becomes necessary for satisfying the desired purity of the glycerol, and consequently, making it not only economically disadvantageous but also poor in qualities such as odor and color due to increase in heat history of the glycerol. Therefore, the number of stages in the distillation tower is preferably 4 or more. From the viewpoint of manufacturing costs of equipments, the number of stages is preferably 10 or less.

[0036] The number of stages in the distillation tower herein refers to a value obtained by dividing the theoretical number of stages by tower efficiency, and the theoretical number of stages refers to a number in which compositions of vapor and liquid leaving the stage are at equilibrium.

[0037] The distillation tower which can be used in the present invention is possibly a stage tower type having a tray such as bubble cap tray, perforated tray or bubble plate tray in the tower, packed tower type filled with random packing such as Raschig ring or the like, or packed tower type filled with structured packing such as Sulzer packing or the like. Among them, structured packing is preferred from the viewpoints of pressure drop and heat history.

[0038] The position of feed in the distillation tower is not particularly limited. It is preferably positioned in a top part of the tower from the viewpoint of simplification of the structure of the tower.

[0039] The condenser at top of the distillation tower is preferably a partial condenser because of a high degree of vacuum at top of the tower. It is preferable that it takes the form of discharging only vapor that is not condensed in the condenser as a distillate and returning the entire condensate into the tower as a reflux. In addition, it is preferable that the condenser is of the intra-tower installing type, and that its pressure drop is as low as possible. More preferably, the cooling temperature in the condenser is from 80° to 130° C., and the condensate is refluxed without being supercooled.

[0040] The vapor that is not condensed in the condenser at the top part of the tower is condensed in a subsequent after-condenser. Impurities other than water, particularly diols, are concentrated in the condensate. In order to improve the yield of the glycerol, the temperature at top of the distillation tower and the amount of the distillate are determined such that the content of the glycerol in the condensate is preferably 1% by weight or less, more preferably 0.5% by weight or less.

EXAMPLES

[0041] Example 1

[0042] A glycerol-containing solution obtained through transesterification reaction of natural fats and oils was subjected to known acid treatment, filtration, addition of water, oil separation, active charcoal treatment and ion-exchange treatment by known methods, to give a crude

glycerol. The composition is shown in Table 1. As to the determination of the composition, each of glycerol and the diols was quantified by GC, and the water content was determined by Karl-Fischer titration method (in accordance with JIS K0068).

TABLE 1

	Example 1	Example 4	Example 7
Glycerol	51.4	80.8	49.3
Water	47.3	16.8	49.3
3M-PD	1.0	1.9	0
2M-PD	0.3	0.5	0
1,2-PD	0	0	1.0
1,3-PD	0	0	0.4

[0043] In Table 1, 3M-PD stands for 3-methoxy-1,2-propanediol, 2M-PD stands for 2-methoxy-1,3-propanediol, 1,2-PD stands for 1,2-propanediol, and 1,3-PD stands for 1,3-propanediol, respectively.

[0044] A glycerol was prepared by feeding each of the crude glycerol to a preparation apparatus comprising 3 serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final tower. Here, each of the towers was connected so that a bottom fraction of each tower is fed to a subsequent tower. The operation conditions for each tower and the quality of the resulting glycerol are shown in Tables 2 and 3.

[0045] The quantification of the diol in the resulting glycerol was carried out by GC (commercially available from Supelco, OVI-G43 column). The color (APHA) of the resulting glycerol was determined by the determination method for color as defined in JIS K3351. The reflux ratio is a value obtained by dividing an amount of liquid obtained from condensing the crude glycerol in the condenser at top of the tower and returning into the tower (reflux flow rate) by an amount of steam distilled away at top of the tower. In addition, the term "glycerol-loss" refers to a proportion of the glycerol lost in the present glycerol preparation apparatus, and is obtained by dividing a glycerol flow rate contained in the steam distilled away from the distillation tower by a glycerol flow rate contained in the crude glycerol.

[0046] In addition, each of the first flash tower and the second flash tower was a climbing thin-film type. The final flash tower was a falling liquid film type. The distillation tower was a packed tower using fillers with regularities.

[0047] Examples 2 and 3

[0048] A glycerol was prepared in the same manner as in Example 1, except for changing the number of stages for the distillation tower.

[0049] Example 4

[0050] A glycerol-containing solution obtained through transesterification reaction of natural fats and oils was subjected to acid treatment, filtration, oil separation, active charcoal treatment and ion-exchange treatment by known methods, to give a crude glycerol. The composition is shown in Table 1.

[0051] A glycerol was prepared by feeding each of the crude glycerol to a preparation apparatus comprising 2 serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final tower. Here, each of the towers was connected so that a bottom fraction of each tower is fed to a subsequent tower. The operation conditions for each tower and the quality of the resulting glycerol are shown in Tables 2 and 3.

[0052] Examples 5 and 6

[0053] A glycerol was prepared in the same manner as in Example 3, except for changing the internal pressure and the number of stages for the distillation tower.

[0054] Example 7

[0055] A glycerol-containing solution obtained through hydrolysis reaction of natural fats and oils was subjected to oil separation, active charcoal treatment and ion-exchange treatment by known methods, to give a crude glycerol. The composition is shown in Table 1.

[0056] A glycerol was prepared by feeding each of the crude glycerol to a preparation apparatus comprising 3 serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final tower. Here, each of the towers was connected so that a bottom fraction of each tower is fed to a subsequent tower. The operation conditions for each tower and the quality of the resulting glycerol are shown in Tables 2 and 3.

TABLE 2

Example No.	Second Flash						Distillation Tower			
	First Flash Tower		Tower		Final Flash Tower		Number of Stages	Pressure at Top [kPa]	Pressure at Bottom [kPa]	Temp. at Bottom [° C.]
	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]				
1	26	90	11.7	90	0.52	120	6	0.13	0.33	139.6
2	26	90	11.7	90	0.52	120	4	0.13	0.33	139.6
3	26	90	11.7	90	0.52	120	2	0.13	0.33	139.5
4	11.7	90	0.52	130	—	—	4	0.13	0.33	139.5
5	11.7	90	0.52	130	—	—	4	0.13	0.52	148.5
6	11.7	90	0.52	130	—	—	6	0.39	0.78	156.6
7	26	90	18.9	90	0.65	120	4	0.13	0.33	139.5

TABLE 3

Example No.	First Flash Tower		Second Flash Tower		Final Flash Tower	Distillation Tower					Glycerol-	
	Water Content of	Water Content of	Water Content of	Water Content of	Water Content of							
	Distillate [wt %]	Bottom [wt %]	Distillate [wt %]	Bottom [wt %]	Bottom [wt %]	3M-PD* [wt %]	2M-PD* [wt %]	Odor	Color APHA	Reflux Ratio	Loss [%]	
1	99.7	10.7	99.1	3.9	0.04	0.06	0.08	None	5>	6.0	0.25	
2	99.7	10.7	99.1	3.9	0.04	0.08	0.07	None	5>	8.1	0.26	
3	99.7	10.7	99.1	3.9	0.04	0.09	0.07	None	5>	20.0	0.27	
4	99.1	3.9	—	—	0.02	0.09	0.08	None	5>	9.4	0.38	
5	99.1	3.9	—	—	0.02	0.09	0.08	None	5>	9.4	0.38	
6	99.1	3.9	—	—	0.02	0.08	0.08	None	5>	6.9	0.37	
7	99.4	10.7	99.1	6.9	0.05	0	0.07	None	5>	5.9	0.08	

Note *: In Example 7, 1,2-PD and 1,3-PD were used instead of 3M-PD and 2M-PD, respectively.

[0057] As described above, according to the process of the present invention, a glycerol having little impurity content and excellent in odor and color can be obtained. Any of these resulting glycerols have such a high purity that a further treatment is unnecessary.

[0058] Comparative Example 1

[0059] A glycerol was prepared in the same manner as in Example 1 except for the operating conditions for the flash

[0061] Comparative Example 2

[0062] A glycerol was prepared in the same manner as in Example 4 except for the internal pressure of the distillation tower. The operating conditions for each tower and the quality of the resulting glycerol are shown in Table 4.

[0063] By adjusting a pressure at bottom of the distillation tower to that exceeding 0.90 kPa and an internal temperature of the distillation tower to 160° C. or more, both odor and color of the resulting glycerol were deteriorated.

TABLE 4

Comp. Ex. No.	First Flash Tower		Second Flash Tower		Final Flash Tower		Distillation Tower				
	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]	Pressure [kPa]	Temp. [° C.]	Number of Stages	Pressure at Top [kPa]	Pressure at Bottom [kPa]	Temp. at Bottom [° C.]	
1	26	90	11.7	90	1.04	145	6	0.13	0.52	148.5	
2	11.7	90	—	—	0.52	130	4	0.65	1.43	170.3	

Example No.	First Flash Tower		Second Flash Tower		Final Flash Tower	Distillation Tower					Glycerol-	
	Water Content of	Water Content of	Water Content of	Water Content of	Water Content of							
	Distillate [wt %]	Bottom [wt %]	Distillate [wt %]	Bottom [wt %]	Bottom [wt %]	3M-PD* [wt %]	2M-PD* [wt %]	Odor	Color APHA	Reflux Ratio	Loss [%]	
1	99.7	10.7	99.1	3.9	0.03	0.05	0.07	Slightly burnt odor	5	12.0	0.34	
2	99.1	3.9	—	—	0.02	0.09	0.07	Burnt odor	15	11.2	0.27	

distillation. The operating conditions for each tower and the quality of the resulting glycerol are shown in Table 4.

[0060] When the internal temperature of the flash tower is higher, the quality of the resulting glycerol is poor and the odor is deteriorated even when other operating conditions are set within the scope of the present invention.

[0064] According to the process of the present invention, there can be obtained a purified glycerol having a remarkably reduced impurity content and being excellent in color and odor. Also, the water discharged from the above steps has excellent purity such that a further purification step is unnecessary, whereby the collection and reuse or waste

disposal can be facilitated. Further, the yield of the glycerol can be improved.

[0065] EQUIVALENT

[0066] The present invention being thus described, it will be obvious that the same may be varied in many ways. Such variations are not to be regarded as a departure from the spirit and scope of the invention, and all such modifications as would be obvious to one skilled in the art are intended to be included within the scope of the following claims.

What is claimed is:

1. A process for preparing a glycerol from a crude glycerol comprising a glycerol, a diol and water, comprising the steps of:

feeding the crude glycerol to a preparation apparatus comprising two or more, serially connected flash towers and a distillation tower connected to a final flash tower, wherein a bottom fraction of each flash tower is fed to a subsequent flash tower; and

adjusting an internal pressure of each flash tower to from 0.13 to 40 kPa, an internal temperature of each flash

tower to 140° C. or less, a water content of the bottom fraction of the final flash tower to 0.1% by weight or less, and a pressure at bottom of the distillation tower to from 0.13 to 0.90 kPa.

2. The process according to claim 1, wherein flash distillation is carried out such that the water content of a condensate of a fraction obtained from another flash tower connected to upstream of the final flash tower is 98% by weight or more.

3. The process according to claim 1, wherein a condensate of a fraction from the final flash tower is fed to a feed of a flash tower for feeding the crude glycerol.

4. The process according to claim 1, wherein a pressure at top of the distillation tower is from 0.13 to 0.40 kPa, and a pressure drop between top and bottom of the distillation tower is from 0.13 to 0.80 kPa.

5. The process according to claim 1, wherein the number of steps of the distillation tower is 4 or more.

* * * * *